



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002319689 A

(43) Date of publication of application: 31.10.02

(51) Int. Cl

**H01L 31/04**  
**H01M 14/00**

(21) Application number: 2001122780

(71) Applicant: SHARP CORP

(22) Date of filing: 20.04.01

(72) Inventor: NUNOI TORU  
KAN REIGEN

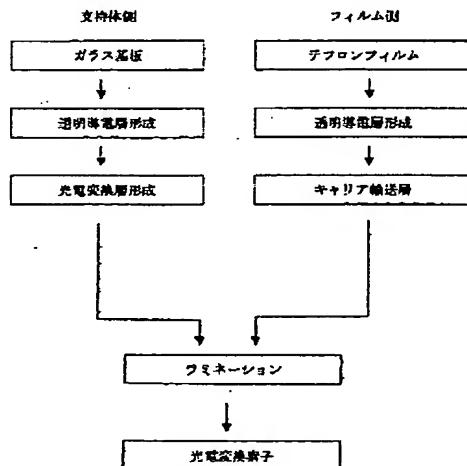
**(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND  
MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric conversion element that can make the area increased and cost reduced.

**SOLUTION:** This photoelectric conversion element is composed of a plurality of unit elements, each of which is constituted by laminating a first conductive layer, photoelectric conversion layer, carrier transport layer, second conductive layer, and flexible film upon a substrate in this order, and has photoelectric conversion function; and in the conversion elements, the unit elements are electrically connected in series by partially bringing the first conductive layers formed by patterning on the substrates and second conductive layers, formed by patterning on the flexible films into contact with each other.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-319689  
(P2002-319689A)

(43)公開日 平成14年10月31日 (2002.10.31)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 31/04  
H 01 M 14/00

識別記号

F I  
H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

テーマコード (参考)  
P 5 F 0 5 1  
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-122780(P2001-122780)

(22)出願日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(71)出願人 000005049  
シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
(72)発明者 布居 梶  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内  
(73)発明者 韓 礼元  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内  
(74)代理人 100065248  
弁理士 野河 信太郎

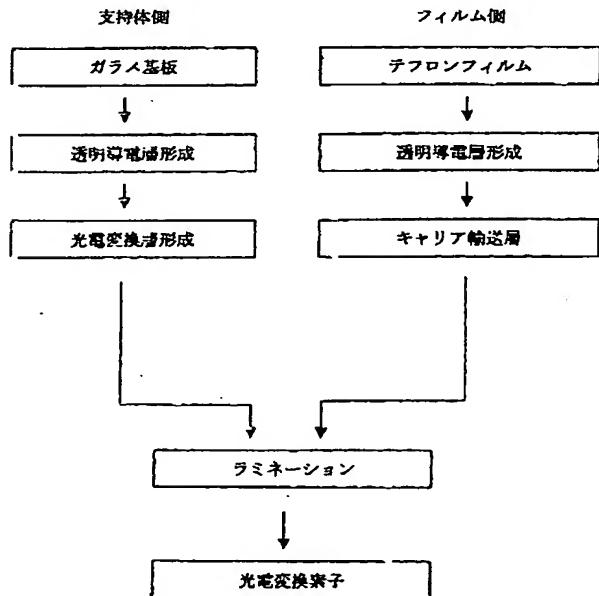
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 大面積化、低コスト化を可能とする光電変換素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子において、支持体にパターニング形成された第1導電層と、可撓性のフィルムにパターニング形成された第2導電層とを部分的に接触させることにより複数の単位素子が電気的に直列接続されてなることを特徴とする光電変換素子により、上記の課題を解決する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子において、支持体にパターニング形成された第1導電層と、可撓性のフィルムにパターニング形成された第2導電層とを部分的に接触させることにより複数の単位素子が電気的に直列接続されてなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体上に第1導電層をパターニング形成し、第1導電層上に光電変換層をパターニング形成し、可撓性のフィルム上に第2導電層をパターニング形成し、第2導電層上にキャリア輸送層をパターニング形成し、光電変換層とキャリア輸送層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるとともに第1導電層と第2導電層を部分的に接触させることを特徴とする、複数の単位素子が電気的に直列接続されてなる光電変換素子の製造方法。

【請求項3】 支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体上に第1導電層をパターニング形成し、第1導電層上に光電変換層をパターニング形成し、光電変換層上にキャリア輸送層をパターニング形成し、可撓性のフィルム上に第2導電層をパターニング形成し、キャリア輸送層と第2導電層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるとともに第1導電層と第2導電層を部分的に接触させることを特徴とする、複数の単位素子が電気的に直列接続されてなる光電変換素子の製造方法。

【請求項4】 支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体の片面の略全面に第1導電層及び光電変換層をこの順で積層形成し、可撓性のフィルムの片面の略全面に第2導電層及びキャリア輸送層をこの順で積層形成し、光電変換層とキャリア輸送層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるか、あるいは支持体の片面の略全面に第1導電層、光電変換層及びキャリア輸送層をこの順で積層形成し、可撓性のフィルムの片面の略全面に第2導電層を形成し、キャリア輸送層と第2導電層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるることを特徴とする1つの単位素子からなる光電変換素子の製造方法。

【請求項5】 常圧での圧着方法、真空又は減圧状態のラミネーション方法のいずれかを用いて支持体と可撓性のフィルムを貼り合せる請求項2～4のいずれかに記載

の光電変換素子の製造方法。

【請求項6】 第1導電層及び/又は第2導電層の一部に、導電性材料をパターニング形成することにより、導電性材料を介して第1導電層と第2導電層を電気的に接続し、かつ光電変換機能を有する単位素子の内部電気抵抗を低減させる請求項2～5のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項7】 第1導電層及び/又は第2導電層に、金属を主成分とする細線を併設することにより、光電変換機能を有する単位素子の内部電気抵抗を低減させる請求項2～6のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項8】 請求項2～7のいずれかに記載の方法により製造された光電変換素子。

【請求項9】 請求項8に記載の光電変換素子を用いてなる太陽電池又は太陽光発電システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機材料の光電変換機能を用いた光電変換素子、大面積、低成本、実用電圧出力の可能な太陽電池及び太陽光発電システムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 化石燃料に代わるエネルギー源として太陽光を電力に変換できる太陽電池が注目されている。現在、一部実用化され始めた太陽電池としては、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池及び薄膜シリコン太陽電池があるが、前者ではシリコン基板の製造コストが高いこと、後者では多種の半導体ガスや複雑な装置を用いるなどで依然として製造コストが高いことが問題となっている。いずれの太陽電池においても光電変換の高効率化による発電出力当たりのコストを低減する努力が続けられているが、未だ上記の問題を解決するには到っていない。

【0003】かかる状況において、新しいタイプの太陽電池として、特開平5-504023号公報、特許公報第2664194号には、金属錯体の光誘起電子移動を応用した湿式太陽電池が示されている。この湿式太陽電池は、2枚のガラス基板にそれぞれ形成された電極間に、光電変換材料と電解質材料を用いて構成したものである。この光電変換材料は、光増感色素が吸着されることで、可視光領域に吸収スペクトルを持つようになる。このような湿式太陽電池においては、光電変換材料に光が照射されると電子が発生し、電子は外部電気回路を通じて対向する電極に移動する。そして対向電極に移動した電子は、電解質中のイオンによって運ばれ光電変換材料側にもどる。このようにして、電気エネルギーが取り出される。

【0004】この動作原理を基本として、特開2000-91609号公報においては、透明導電膜（電極）を形成したガラス基板と、白金導電膜（電極）及び二酸化

チタンコロイド発電層を形成した巻き取り可能なフレキシブル基板とを積層し、積層の際、又は積層後に、電解質液を含浸させる有機太陽電池の製造方法が開示されている。この方法によれば、単一ユニットの有機太陽電池が低成本で製造できるとされている。

【0005】また、特開2000-268892号公報では、二種類の色素材料を用いた有機光電変換素子の製造方法として、基板上に導電膜などの構成材料を単に順番に積層する単一ユニットの有機太陽電池の製造方法、又はガラス基板の片面上に、パターニング技術を用いながら導電膜などを順次積層することにより直列接続された集積型の有機太陽電池の製造方法が示されている。この方法による有機太陽電池の集積構造は、正極、負極両方の導電層が1枚のガラス基板上で数個所接続されていることで直列接続して構成されたものである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】光電変換素子及び太陽電池においては、光電変換効率が高いこと、低成本で製造できること、大面積の太陽電池が高速生産できること等の基本的要件を満たすことが求められている。

【0007】しかしながら、特開平5-504023号公報及び特許公報第2664194号に記載の太陽電池は、一定間隔に保持した2枚のガラス基板の間に電解液を注入するなどして单一セルを作り込んだものである。従って、小面積の光電変換素子に適用するのは可能であっても、1m角のような大面積を必要とする太陽電池への適用は困難となる。このような太陽電池について、单一セルの面積を大きくすると、発生電流は面積に比例して大きくなるものの、電極部分に用いる透明導電性膜の横方向の抵抗成分が極端に増大し、延いては太陽電池としての内部直列電気抵抗が増大する結果、光電変換時の電流電圧特性における曲線因子（フィルファクタ：FF）が低下し、光電変換効率が低くなるという問題がある。

【0008】また、特開2000-91609号公報においては、フレキシブル基板を用いるので高速生産が可能とされるが、单一素子を単に大面積化するものであることから、上記と同様に内部直列抵抗が増大して大面積化が困難である問題があった。

【0009】また、特開2000-268892号公報の方法によれば、1枚の基板上に光電変換に必要な全ての層を順次重ねる必要があり、このとき、光電変換層となる半導体機能を有する粒子集合体の上から、導電層となる薄膜を形成する必要がある。従って、粒子集合体の凹凸に起因して薄膜自体の抵抗が増大してしまい、実用化の点で問題があった。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題に鑑みて銳意研究した結果、基本構成要素となる部分を予め分割して製造し、その後、それらの部分を

組み合わせるというような工程を経ることにより得られる複数の光電変換機能を有する単位素子を直列接続する構造を有する光電変換素子及び1つの単位素子からなる光電変換素子が、有利であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】かくして本発明によれば、支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子において、支持体にパターニング形成された第1導電層と、可撓性のフィルムにパターニング形成された第2導電層とを部分的に接触させることにより複数の単位素子が電気的に直列接続されてなることを特徴とする光電変換素子が提供される。

【0012】このような構成を有することにより、大面積の支持体上に、複数の単位素子を直列接続した光電変換素子を、高速多量に、しかも低成本に製造することが可能となる。つまり、正極及び負極となる導電層の電極を、支持体とフィルムに、それぞれ所望のパターンに形成して、支持体とフィルムを貼り合せるときに、素子直列の接続点となる電極部分も一括して配線されることから、複数の単位素子を直列接続した光電変換素子を簡便で、高速多量に、しかも低成本に製造することができる。

【0013】また、本発明によれば、支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体上に第1導電層をパターニング形成し、第1導電層上に光電変換層をパターニング形成し、可撓性のフィルム上に第2導電層をパターニング形成し、第2導電層上にキャリア輸送層をパターニング形成し、光電変換層とキャリア輸送層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるとともに第1導電層と第2導電層を部分的に接觸させることを特徴とする、複数の単位素子が電気的に直列接続されてなる光電変換素子の製造方法が提供される。

【0014】この製造方法によれば、ガラスを支持体としたとき、その耐熱温度は、樹脂製のフィルムよりも高くすることができる。従って、例えば光電変換層としてチタン酸化物の微粉末を用いた場合には、焼結のため、支持体は数百度の高温にさらされるが、ガラスを支持体とすれば問題ない。他方、耐熱温度の低いフィルムには、層形成温度が100°C付近と低い導電層（電極）とキャリア輸送層（電解質材料や電解質液の機能を有する）を形成すればよい。また、キャリア輸送層は、フィルム面に対してスクリーン印刷法又はロールコーティング法により連続塗布できることから低成本化にも寄与する。

【0015】また、本発明によれば、支持体、第1導電

層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体上に第1導電層をバーニング形成し、第1導電層上に光電変換層をバーニング形成し、光電変換層上にキャリア輸送層をバーニング形成し、可撓性のフィルム上に第2導電層をバーニング形成し、キャリア輸送層と第2導電層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるとともに第1導電層と第2導電層を部分的に接触させることを特徴とする、複数の単位素子が電気的に直列接続されてなる光電変換素子の製造方法が提供される。

【0016】この方法によれば、支持体上に、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層の3層が順に形成される。特に、支持体が水平に置かれた状態で、光電変換層、キャリア輸送層を低成本な方法（スクリーン印刷法など）によりバーニング形成できるようになる。他方、フィルム上には第2導電層だけを形成すればよく、粘着性を有するキャリア輸送層が形成されないので、第2導電層付きフィルムを巻き取り状態から容易に供給することが可能となり、前記とは異なる点において低成本な製造方法を提供できる。

【0017】また、本発明によれば、支持体、第1導電層、光電変換層、キャリア輸送層、第2導電層及び可撓性のフィルムをこの順で構成してなる光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を製造するにあたり、支持体の片面の略全面に第1導電層及び光電変換層をこの順で積層形成し、可撓性のフィルムの片面の略全面に第2導電層及びキャリア輸送層をこの順で積層形成し、光電変換層とキャリア輸送層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せるか、あるいは支持体の片面の略全面に第1導電層、光電変換層及びキャリア輸送層をこの順で積層形成し、可撓性のフィルムの片面の略全面に第2導電層を形成し、キャリア輸送層と第2導電層とが接するように支持体と可撓性のフィルムを貼り合せることを特徴とする1つの単位素子からなる光電変換素子の製造方法が提供される。

【0018】この方法によれば、支持体とフィルムを貼り合せて、光電変換素子を製造する方法において、導電層等にバーニングを行わないときには、1つの光電変換機能を有する単位素子からなる光電変換素子を低成本で製造可能となる。この方法によれば、照度1000 Lux（直射太陽光のエネルギーの約1/100）程度以下で、できるだけ多くの電力を取り出すような、室内及び低照度用の大面積太陽電池を製造するのに有用である。

【0019】また、本発明によれば、常圧での圧着方法、真空又は減圧状態のラミネーション方法のいずれかを用いて支持体と可撓性のフィルムを貼り合せる上記の光電変換素子の製造方法が提供される。

【0020】この方法によれば、防湿性が高く、高信頼性の太陽電池を高速で製造できるようになる。特に、使用環境、使用年数等の種々の性能要求に対して、常圧での圧着方法、真空又は減圧状態のラミネーション方法を適宜使い分けることができる。具体的には、常圧での圧着方法は、貼り合わせ面において微量空気などが含まれ、使用状態により光電変換素子の劣化要因になるものの、より低成本化が図れる点において優れている。また、真空又は減圧状態のラミネーション方法では、介在空気成分をほぼ皆無にできることから、特に長期の信頼性が必要な場合には有効である。

【0021】また、本発明によれば、第1導電層及び／又は第2導電層の一部に、導電性材料をバーニング形成することにより、導電性材料を介して第1導電層と第2導電層を電気的に接続し、かつ光電変換機能を有する単位素子の内部電気抵抗を低減させる上記の光電変換素子の製造方法が提供される。

【0022】この方法によれば、導電性材料を介して第1導電層と第2導電層を電気的に接続するので、導電層同士の接触抵抗値を大幅に低減できる。また、得られる光電変換素子及び太陽電池の直列抵抗を低減できることから、特に高い光エネルギー照射下において、より良好で高い光電変換効率が得られるようになる。

【0023】また、本発明によれば、第1導電層及び／又は第2導電層に、金属を主成分とする細線を併設することにより、光電変換機能を有する単位素子の内部電気抵抗を低減させる上記の光電変換素子の製造方法が提供される。導電層は、光透過性を確保する点から厚くすることはできず、そのためシート抵抗値が大きくなることから光電変換素子の大面積化に限界があった。しかしながら、この方法によれば、導電層の透明性を維持しながら、実効的なシート抵抗値を下げることができる。従って、単位素子の大面積化が可能になる。なお、この細線を併設する方法によれば、直列集積の構造を有する光電変換素子の場合には、単位素子の幅をより大きくすることが可能となり、単位素子周辺の光不感応領域を削除し、受光面積をより大きくして光電変換効率を高める効果がある。

【0024】また、本発明によれば、上記の方法により製造された光電変換素子及び該光電変換素子を用いてなる太陽電池又は太陽光発電システムが提供される。上記の方法により製造される光電変換素子、太陽電池及び太陽光発電システムは、大面積で、長期信頼性を有し、高速、安価に製造できる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明における光電変換素子とは、光エネルギーを物質に吸収させ、電子を介して電気エネルギーに変換できるものを総称する。この光電変換素子は、光検知装置、光エネルギー測定装置、太陽電池等に用いることができる。本発明の光電変換素子は、複

数の光電変換機能を有する単位素子が直列接続される集積型のもの、又は1つの単位素子からなる大面積のものである。まず、本発明に用いられる構成材料及びその材料の準備方法について詳述する。

【0026】(1) 構成材料について

支持体は、光電変換素子機能の構成要素を、製造から製品使用段階まで、機能的に支持することのできる基板であり、光透過が可能で、かつ耐熱性の高い材料からなるものが好適である。そのような材料としては、例えば、ガラス、耐熱樹脂板等が挙げられる。

【0027】支持体は、50%以上の光透過率を有し、0.2~5mm程度の厚さで、250°C以上の耐熱性を有するのが好ましい。なお、可撓性のフィルムを光入射側として透明とする場合においては、支持体を構成する材料は、不透明なステンレス鋼、アルミニウム等であってもよい。また、このような電気伝導を有する支持体においては、導電層を形成しなくてもよい。

【0028】支持体は、完成した光電変換素子を他の構造体に取り付けるときに利用することも可能である。つまり、ガラスなどの支持体を用いる際には、ガラス周辺部を、金属加工部品とネジを用いて他の構造体に容易に取付けることができる。可撓性のフィルム（以下、「フィルム」と略称する）は、例えば樹脂系では、ポリエスチル、ポリアクリル、ポリイミド、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン、PETなど長期耐候性のシートやフィルムが挙げられる。中でも、導電層堆積時において200°C近い耐熱性があることから、テフロンが好ましい。また、フィルムは、金属との積層層であってもく、防湿性強化の観点からPETとアルミニウムを積層したものが好ましい。

【0029】フィルムが可撓性を必要とする理由は、フィルムを、ラミネーション法などにより、光電変換層と共に、支持体に密着封入させるときに、不要な空隙を少なくするためである。なお、後述のラミネーション条件、EVAシート材質や光電変換素子の耐久性を考慮すれば、フィルムは、厚さ200μmのステンレス板程度の硬さを有する比較的硬質な材質を用いたものであってもよい。

【0030】フィルムは、50~500μm程度の厚さを有し、フィルムへの導電層形成時などを考慮して100°C以上の耐熱性を有するのが好ましい。また、フィルムの光透過性については特に限定されないが、支持体に不透明な材質を用いる場合においては、50%以上であるのが好ましい。

【0031】第1導電層及び第2導電層は、支持体とフィルムを貼り合せた後には光電変換層とキャリア輸送層を挟むように構成される。第1導電層は支持体上に形成され、第2導電層はフィルム上に形成される。第1導電層及び第2導電層を構成する材料としては、例えば金、銀、アルミニウム、白金、インジウム、酸化インジウム

錫（ITO膜）、酸化錫が挙げられる。光透過が可能となるように、第1導電層又は第2導電層の少なくとも一方は透明の材料、例えばITO膜等により構成されるか、不透明材質（例えば、アルミニウム等の金属材質）を薄膜にして構成される。

【0032】光電変換層は、粒子状の無機系半導体材料に、光増感色素を吸着させたものであり、吸収されるほとんどの光がホール及び電子に変換する役割を果たす。粒子状の無機系半導体材料として、金属酸化物では、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンクスチタン、チタン酸バリウムなどが挙げられる。中でも化学的に安定性を有することから、酸化チタンが好ましく、さらに光増感色素の吸着性が良好であることから多孔質膜状のアナース型酸化チタンがより好ましい。

【0033】粒子状の無機系半導体材料を含む懸濁液を、例えばスクリーン印刷により導電層上にコーティングし、乾燥し、焼成することにより、無機系半導体層を形成することができる。懸濁液に用いられる溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール系溶媒、エチレングリコールモノエチルエーテル等のクライム系溶媒、イソプロピルアルコール／トルエン等の混合溶媒、これらの溶媒等に水等を含む混合溶媒等が挙げられる。

【0034】無機系半導体層を形成する他の方法としては、例えばCVD、MOCVD、固体原料を用いるPVD法、蒸着法、スパッタリング法又はゾルゲル法などが挙げられる。無機系半導体層に、光増感色素を吸着する目的は、無機系半導体材料固有の吸収波長（例えばTiO<sub>2</sub>の場合では400nm）の感度帯域幅が、より長波長側に広くなるように改善し、光電変換素子の変換効率を向上させることにある。

【0035】光増感色素としては、可視光領域に特性を有するものや、特に太陽電池の場合にはエネルギー変換効率のよいものを考慮して適宜選択され、例えば、有機系色素では、ルテニウムビビリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素等が挙げられる。

【0036】無機系半導体層に光増感色素を吸着させる前に、無機系半導体層の表面を活性化するための処理を所望により行ってよい。無機系半導体層に光増感色素を吸着させるには、光増感色素を含有した溶液に無機系半導体層を浸漬することにより行われる。ここで用いられる溶媒としては、使用する光増感色素を溶解するものであれば特に限定されず、例えばアルコール、トルエン、アセトニトリル、クロロホルム、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、含有不純物による光電変換の悪影響を避けるために、精製さ

れたものを用いるのが好ましい。

【0037】溶液中の光増感色素の濃度は、使用する色素、溶媒の種類、色素吸着工程のための条件等に応じて適宜調整することができ、通常、 $1 \times 10^{-5}$ モル/リットル以上が好ましい。光増感色素を含有した溶液に無機系半導体層を浸漬する工程において、温度、圧力、浸漬時間を適宜変更することができる。浸漬は、1回又は複数回行ってもよい。また、浸漬の工程の後、適宜乾燥を行ってもよい。

【0038】なお、一般的に、光増感色素は、インターロック基を介して無機系半導体層に固定される。インターロック基は、励起状態の色素と無機系半導体層の伝導帯との間で、電子の移動を容易にする電気的結合を提供する。インターロック基としては、例えばカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホノ基等が挙げられる。上記の方法により、光増感色素が無機系半導体層に吸着されて光電変換層が形成される。

【0039】光電変換層の厚みは、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。キャリア輸送層は、液体ないし高粘度を有する液体を、スクリーン印刷、ロールコーティング等で第1導電層上又は第2導電層上にバーニングすることにより形成される。

【0040】キャリア輸送層を構成する材質としては、導電性を有するもの、換言すれば、電子、ホール、イオンを輸送できるものであればよく、例えばポリビニルカルバゾール等のホール輸送材料、テトラニトロフロオルレノン等の電子輸送材料、ポリピロール等の導電性ポリマー液体電解質、高分子固体電解質等のイオン導電層等が挙げられる。なお、液体電解質に、 $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ 系や、 $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ 系、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 系、キノン/ハイドロキノン系等の酸化還元種を含有させてよい。

【0041】酸化還元種は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ 酸化還元種は、ヨウ素のリチウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。液体電解質の溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が挙げられる。

【0042】高分子固体電解質としては、酸化還元種を溶解又は酸化還元種を構成する少なくとも1つの物質と結合することができる固体状の物質であり、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンサクシネット、ポリ- $\beta$ -プロピオラクトン、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンスルフィドなどの高分子化合物又はそれらの架橋体、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアルキレンオキサイドなどの高分子官能基に、ポリエーテルセグメント若しくはオリゴアルキレンオキサイド構造を側鎖として付加したもの又はそれらの共重合体などが挙げられる。中でもポリエーテルセグメント

又はオリゴアルキレンオキサイド構造を側鎖として有するものが好ましい。

【0043】高分子固体電解質に酸化還元種を含有させるには、例えば、高分子化合物となるモノマーと酸化還元種との共存下で重合する方法が挙げられる。また、高分子化合物などの固体を所望により溶媒に溶解し、次いで、酸化還元種を加える方法が挙げられる。高分子固体電解質における酸化還元種の含有量は、必要とするイオン伝導性能に応じて、適宜選定することができる。

【0044】第1導電層と第2導電層の接触時に、接触抵抗を下げる目的で、第1導電層及び/又は第2導電層上的一部分に導電性材料をバーニング形成するのが好ましい。導電性材料は、例えば銅、アルミニウム又は銀等の金属を主成分とし、これらの材料の $20 \mu\text{m}$ 以下の微粒子に、樹脂、溶剤などを混練してペースト状にした材料である。導電性材料を用いないで第1導電層と第2導電層を機械的接触させたときの接触抵抗値は、 $10^{-1} \sim 10 \Omega \text{cm}^2$ と大きくなり、かつ接触状態が不安定となりやすいので好ましくない。

【0045】導電性材料は、例えばスクリーン印刷法等を用いて塗布し、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥して固化することにより形成できる。導電性材料は、主成分金属の $1/10 \sim 1/3$ 程度の電気伝導が得られるものが好ましい。第1導電層及び第2導電層と固化した導電性材料(以下、「固化導電体」と略称する)間の接触抵抗値としては、 $10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ 程度以下である。固化導電体の表面は、数 $10 \mu\text{m}$ 程度の凹凸を生じるが、導電層の面同士、あるいは他の金属表面と圧着すれば、その凹凸は若干変形し、いずれの接触界面においても接触抵抗値としては $10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 程度の良好な値が得られる。固体導電体を形成することにより、本発明の集積型における単位素子間の電気的な接続を容易にできる。

【0046】本発明の光電変換素子により発生した電気は、通常、取出し電極を介して外部に取出される。取出し電極は、支持体上で、直列接続された集積型から、光電変換出力を外部の電力消費回路へ接続するための正極又は負極となる。取出し電極を構成する材質としては、良好な電気伝導の得られる材質であれば特に限定されず、例えば銅薄板が好ましい。なお、取出し電極の厚みや形状は、取出す電流値を考慮して適宜設計できる。また、取出し電極の取り付けは、市販の各種接着剤により接着することにより行われる。なお、接着剤は、取出し電極の耐久性などを考慮して適宜選択することができる。

【0047】金属を主成分とする細線(以下、「金属細線」と略称する)は、本発明の1つの単位素子からなる光電変換素子を大面积化する際、導電層と併設することで、特に光入射側において導電層の横方向の抵抗、すなわち、導電層の実効的なシート抵抗( $\Omega/\square$ )を低減する目的で用いられる。

【0048】金属細線は、銀自体をメタルマスクを用いて電子ビーム蒸着する方法、又は市販の高温焼成タイプの銀系導電性ペーストをスクリーン印刷した後、高温焼成する方法により形成することができる。金属細線の形状は、例えば10cm×10cmの大きさの太陽電池で、屋外光用には、幅が200μm程度で、ピッチが3mm程度が好ましいが、その面積、導電層シート抵抗、入射光強度、変換効率などにより適宜設計される。金属細線は、支持体上又はフィルム上に形成されてもよいし、第1導電層上又は第2導電層上に形成されてもよい。

#### 【0049】(2) 構造と製造方法

集積型の有機太陽電池の構造と共にその製造方法について以下に説明する。まず、製造の概略フローとしては、図1で示すように、支持体側では、例えば、ガラス基板に透明導電層、光電変換層を形成しておき、フィルム側では、例えばテフロンフィルムに透明導電層、キャリア輸送層(電解質)を形成しておく。このように、光電変換素子の構成要素を予め支持体側とフィルム側に分割して製造しておき、次いで、支持体とフィルムをラミネーション方法などにより貼り合わせることで、1つの単位素子からなる光電変換素子を製造することができる。

【0050】この基本プロセスに基づいて、各層を所定のパターンに形成することにより複数の単位素子が直列接続されてなる集積型の光電変換素子を製造できる。ここでは、2個の単位素子を、支持体とフィルムとの間に、直列接続した光電変換素子の製造方法について説明するが、単位素子の数は、光電変換素子の用途により適宜変更することができる。

【0051】支持体側の製造は、図2の断面図に示すように、まず、支持体として厚さ3mm程度のガラス基板1の片面に、900nm程度のSnO<sub>2</sub>を成膜して、第1導電層2を形成する。なお、ガラス基板1及び第1導電層2は450°C以上の耐熱性を有する。次に、第1導電層2の全面を覆うように耐酸性樹脂膜をスクリーン印刷法で形成するが、このとき、スクリーン版のパターンは、導電層として残存させる部分にだけ耐酸性樹脂膜が印刷されるようにする。露出した不要な導電層部分は、酸を含む水溶液のエッチング液で除去する。次に、パターニングに用いた耐酸性樹脂膜を有機溶剤で除去し、さらに水洗、乾燥することで表面を清浄化する。なお、第1導電層2のパターニングは、第1導電層2が後述する第2導電層7と部分的に接触して、複数の単位素子が直列接続されるように行われるのが好ましい。次に、金属酸化物であるTiO<sub>2</sub>粉末に調整液を混ぜてスラリー状あるいはペースト状とする。これを、別途パターン形成を行ったスクリーン版を用いて、第1導電層2の所定の位置にスクリーン印刷を行う。これを80°Cのオーブン中で乾燥、固化させ、さらに450°Cの空気中で焼成することにより多孔質TiO<sub>2</sub>を形成する。次に、光増感

色素溶液中に、温度80°C、30分間浸漬して多孔質TiO<sub>2</sub>に光増感色素を吸着させて光電変換層3を形成する。さらに光電変換層3以外の部分の第1導電層2上に、銀粉末を主成分とする銀ペーストをスクリーン印刷し、乾燥して固化導電体4を形成する。ガラス基板端面に厚さ100μmの銅板を形状加工することにより、負極となる取出し電極部5を形成する。次に、支持体側11の全周辺に、テープ状(幅10mm、厚さ2mm程度)のEVA(エチレンビニルアセテート)樹脂30を載置する。このEVA樹脂30は、100°Cに加温してガラス板と仮接着しておいてもよい。なお、EVA樹脂30は、後記のフィルム6に形成しても、又はガラス板及びフィルム6の両側に形成してもよい。以上のようにして、支持体側11を準備する。

【0052】次に、フィルム側12の製造について述べる。まず、厚さ0.1mm程度のテフロンをフィルム6として用い、このフィルム6の片面のほぼ全面に、フィルム温度100°C付近で、スパッタリング法により厚さ200nm程度の第2導電層7を形成する。次に、第2導電層7の全面を覆うように耐熱性樹脂膜をスクリーン印刷法で形成するが、このとき、スクリーン版のパターンとしては、導電層として必要部分にだけ印刷する。不要な導電層部分は酸を含む水溶性のエッティング液で除去する。次いで、パターニングに用いた耐酸性樹脂膜を有機溶剤で除去し、さらに水洗、乾燥することで、表面を清浄化する。なお、第2導電層7のパターニングは、前記の第1導電層2と部分的に接触することにより複数の単位素子が直列接続されるように行われるのが好ましい。次に、アセトニトリル/炭酸プロピレンの混合溶媒(体積比が1:4)に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド(0.46モル/1)、ヨウ素(0.06モル/1)を溶解して、エチルセルロース(混合溶媒に対する10~50wt%)を加え、粘度4000~30000cpsのペーストとする。また、ポリマー電解質を用いキャリア輸送層9を形成するには、炭酸プロピレン溶媒にヨウ化リチウムLiI(0.5モル)、ヨウ素(0.05モル)、ポリビニリデンクロライド共重合体(E1f Atochem社製、製品名KYNAR 2821、溶媒に対する5~30wt%)を溶解してペーストとする。このペーストは常温ではゲルになるが、40°Cに加熱した状態で印刷すると、粘性溶液状態になり、印刷が行えるようになる。従って、後述のラミネーションの際も、真空中にしてから30~50°Cに加熱する段階で、多孔質の光電変換層3に浸透可能となる。これらのペーストを、パターン形成を行ったスクリーン版を用いて、第2導電層7の所定の位置に40°Cでスクリーン印刷を行い、キャリア輸送層9を形成する。さらに、キャリア輸送層9以外の部分の第2導電層7上に、銀粉末を主成分とする銀ペーストを、20°C以下の室温で同様にスクリーン印刷し、乾燥して固化導電体8を形成する。

次いで、フィルム端面に厚さ100μmの銅板を形状加工して正極となる取出し電極部10を形成する。このようにして、フィルム側12を準備する。

【0053】次に、支持体側11とフィルム側12の貼り合わせについて説明する。図3は、支持体側11及びフィルム側12をそれぞれ導電層等形成面から見た図である。なお、図3で示した符号は、図2で示した符号に対応している。光電変換素子として発電を可能とするには、図3に示すように、支持体側11の光電変換層3の面と、フィルム側12のキャリア輸送層9の面が、それぞれ対応して密着することで達成される。また、支持体側11の2箇所の固化導電体4は、フィルム側12の取出し電極部10と固化導電体8-1にそれぞれ密着させる。さらに、支持体側11の取出し電極5の一部の領域は、フィルム側12の固化導電体8-2と密着させる。

【0054】支持体側11とフィルム側12を貼り合せる方法は、単に加熱して圧着させたり、ラミネーション方法など公知の方法を用いることができる。以下に、ラミネーション方法を用いた方法を説明する。

【0055】ラミネーションを行う装置の構成について図5を用いて説明する。装置本体は、脚が取付けられたベース板20と、上部蓋21から構成される。ベース板20には、排気ポート22と真空ポンプ（図示せず）が取付けられ、装置内部中央には、ヒータが組み込まれた熱板台23がある。上部蓋21は上下移動に可動となっており、上部蓋21の直下にはほぼ平行する面で、耐熱ゴム製のダイアフラム24が取付けられ、空間25には排気ポート26が設けられ、前記真空ポンプと切替弁（図示せず）を介して配管接続されている。上部蓋21を下降させると、ベース板20とはそれぞれの周辺部27、28が密着して空間29と空間25が形成される。これら空間はそれぞれの排気ポート22、26でそれぞれ真空排気が可能となっている。

【0056】一体化する手順について述べる。図5において、上部蓋21が上昇位置にある状態で、熱板台23上に、支持体側40（図2の11）及びフィルム側50（図2の12）を、光電変換層とキャリア輸送層とが向かい合い、各々のパターン形状位置を合致させて重ねた状態で置く。次に、上部蓋21を下降させ、装置本体の周辺部27、28を密着させる。排気ポート22、26よりそれぞれ大気を排気する。真空度が10<sup>-2</sup>Torrになった付近で、室温から昇温した熱板台23が100°Cに加熱されることで、支持体側40及びフィルム側50の周辺部の熱可塑性のEVA樹脂30（図示せず）を軟化させる。この状態で、上部の排気ポート26の真空排気を停止して大気を流入させると、ダイアフラム24はフィルム側50を下方の支持体側40に押させて、支持体側40とフィルム側50を空気層を挟まない状態で密着させる。その後、熱板台23を冷却させながら、排気ポート22、26より大気を導入する。この冷却で、

EVA樹脂30は、支持体側40及びフィルム側50の周辺を完全に封着できる。この後、上部蓋21を上昇させることにより、ラミネーションを完了した集積型の光電変換素子あるいは有機太陽電池を取出す。

【0057】本発明の方法で得られる太陽電池は、蓄電池、直流-交流変換回路、昇圧回路などの公知技術を用いて太陽光発電システムを構成することができる。その特長としては、1枚の太陽電池板は、光電変換素子が既に多数直列されたもので、100～240Vの高電圧出力を得ることも可能であり、昇圧回路を不要とすることや、配線を細かくした低成本な太陽光発電システムを可能とする。

#### 【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例において、特に断わりのない場合は、実施の形態に記載の方法、条件及び材料を用いて光電変換素子及び太陽電池が製造される。

#### 【0059】実施例1

図4の断面図に示すように、2個の単位素子が直列接続された集積構造を有する太陽電池を製造した。その製造工程を以下に示す。支持体として、大きさ10cm×10cmの日本板ガラス製のSnO<sub>2</sub>（第1導電層2）付きガラス基板1を用いた。レーザー光を第1導電層2の不要部分に照射して蒸発させることにより、第1導電層2をバターニングした。次に、第1導電層2上に、大きさ2cm×8cmの光電変換層3を形成した。

【0060】可撓性のフィルム6として、厚さ0.1mmのテフロンフィルムを用い、フィルム6上に、第2導電層7を形成した。次に、第2導電層7をバターニングし、第2導電層7上にキャリア輸送層9を光電変換層3と同じ大きさに形成した。大きさを5mm×80mmの固化導電体（4-1、4-2、8-1、8-2）を、第1導電層2及び第2導電層7にそれぞれ形成した。

【0061】光電変換層3とキャリア輸送層9が重なり合うように、ガラス基板1とフィルム6とをラミネーション法で貼り合わせて、太陽電池を製造した。得られた太陽電池は、2個の単位素子が直列接続されたもので、その合計受光面積は32cm<sup>2</sup>となった。

【0062】また、この太陽電池とは別に、固化導電体（4-1、8-1）を形成しなかった以外は、上記と同様にして他の太陽電池を製造した。これら2種類の太陽電池について、AM1.5の疑似太陽光照射下の動作特性をそれぞれ調べた。その結果、表1に示すように、固化導電体を形成したものは、形成しなかったものに比べて、FFが大きくなることから、直列接続個所での接触抵抗は改善されていることが分かった。

#### 【0063】

#### 【表1】

導電層上の固 化導電体形成	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	Eff (%)
あり	13.1	1.48	0.55	5.33
なし	13.0	1.51	0.43	4.22

## 【0064】実施例2

図6の断面図に示すように、1つの単位素子からなる低照度用の大面積太陽電池を製造した。その製造工程を以下に示す。支持体として、大きさ35cm×35cm、厚さ3.5mmの白板強化ガラス1を用いた。白板強化ガラス1上に、メタルマスク蒸着法により、Ti膜、Ag膜をこの順に堆積し、合計厚さ1000nmになるようにして金属細線60を形成した。なお、Ti膜は、Ag膜とガラス間の密着性改善のために用いた。金属細線60の幅を200μmに、細線間ピッチを3mmにバターニングした。なお、図6の断面図においては、二つの電極部10、5を結ぶ方向に対し直交するように金属細線60を配置したように示しているが、これは図を見やすくするためであり、実際には二つの電極部10、5を結ぶ方向に対して平行に金属細線60を配置した。次に、白板強化ガラス1上及び金属細線60上に、厚さ200nm程度の酸化インジウム錫(ITO)膜を公知のスパッタリング方法で形成し、酸エッチャリング方法で不要個所を除去してバターニングすることにより、第1導電層2を形成した。次に、第1導電層2上に大きさ28cm×30cm(略正方形)の光電変換層3を形成した。

【0065】フィルム6として、厚さ0.2mmのテフロンフィルムを用いた。このフィルム6表面に、厚さ1000nm程度のアルミニウム層61を真空蒸着した。アルミニウム層上に、第2導電層7を形成した。第2導電層7上に、光電変換層3と同じ大きさ及び形状のキャリア輸送層9を形成した。

## 【0066】第1導電層2上及び第2導電層7上に固化

金属細線	A1層	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	Eff (%)
あり	無	12.1	731	0.57	5.04
無	無	13.0	728	0.34	3.22
あり	あり	14.2	734	0.56	5.84

## 【0071】実施例3

支持体として、大きさ10cm×10cm、厚さ3.3mmの白板強化ガラスを用い、フィルムとして、厚さ290μmの、防湿性の高いPET/A1/PETの3層構造のものを用い、耐久性を明確に把握するため、ラミネーション前に、支持体面において、フィルム面と接する周辺全体に幅10mm、厚さ1mmのEVA樹脂シート(図示せず)を形成した以外は、実施例1と同様にして、2個の単位素子が直列接続した太陽電池を製造した。

【0072】EVA樹脂シートを形成したことにより、EVA樹脂シートがラミネーション時の100°C、7分間の加熱で架橋反応を起こし、太陽電池の周辺部を完全

導電体(4、8)を1cm×30cmの大きさにそれぞれ所定のパターンに形成した。光電変換層3とキャリア輸送層9が重なり合うように、白板強化ガラス1とフィルム6とをラミネーションにより貼り合わせて、1つの単位素子からなる太陽電池を製造した。この太陽電池の、受光面側(支持体側)から見た受光面積(金属細線を含む)は840cm<sup>2</sup>となった。

【0067】また、この太陽電池とは別に、金属細線60を形成しなかった以外は、上記と同様にして他の太陽電池を形成した。また、アルミニウム層61を形成しなかった以外は、上記と同様にしてさらに他の太陽電池を製造した。

【0068】これら3種類の太陽電池について、疑似太陽AM1.5照射下の動作特性をそれぞれ測定した。その結果、表2に示すように、アルミニウム層61を形成しなかったものは、良好なFFが得られるものの、金属細線が陰になり、短絡電流(mA/cm<sup>2</sup>)が若干低下する。また、アルミニウム層61をフィルム側(光入射及び反対側)を形成することにより、一旦素子を透過した光が再度裏面からの光反射効果により、短絡電流は改善され、最も高い変換効率Eff 5.84%が得られた。この太陽電池によれば、500Lux程度の昼光色蛍光灯下でも1W近い電気出力が得られた。

【0069】従って、1つの単位素子からなる太陽電池であっても、本実施例の構造、製法により大面積化が可能であり、特に光照射強度が低い室内用に適する。

## 【0070】

## 【表2】

に封着することができた。

【0073】また、本実施例においては、白板強化ガラスとフィルムの貼り合せ方法として、常圧での熱圧着法と、真空でのラミネーション法との二通りの製法でそれぞれ太陽電池を製造した。これらの2種類の太陽電池について、製造直後及び5ヶ月後に、AM1.5の疑似太陽光照射下の動作特性をそれぞれ調べた。その結果、表3に示すように、真空でのラミネーション法により貼り合せた太陽電池は、貼り合せ時に空気を光電変換部分に含まず、5ヶ月後の変換効率の低下率が10.9%と、常圧/熱圧着法により貼り合せた太陽電池よりも少なかった。これにより、太陽電池として、良好な耐久性が得られることが明らかになった。

【0074】

【表3】

支持体とフィルムの貼り合せ方法、及び測定期	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	Eff (%)	低下率 (%)
常圧/作製直後	15.1	1.46	0.57	6.29	—
熱圧着 5ヵ月後	14.3	1.42	0.48	4.89	22.0
真空/ラミ 作製直後	15.2	1.47	0.56	6.24	—
ネオジン 5ヵ月後	14.6	1.44	0.53	5.56	10.9

【0075】以上のとおり、本発明によれば、従来の太陽電池よりも低コストな屋外用の太陽電池あるいは太陽光発電システムを実現できる。

【0076】

【発明の効果】有機材料の光電変換機能を用いる光電変換素子に関し、大面積化、低コスト化が可能になった。このような光電変換素子を用いることで、従来の太陽電池よりも低コストな屋外用の実用太陽電池あるいは太陽光発電システムが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子の製造フローチャートである。

【図2】本発明の光電変換素子の製造工程を示す模式断面図である。

【図3】本発明の光電変換素子の製造工程を示す模式平面図である。

【図4】本発明の複数の単位素子が直列接続されてなる光電変換素子の断面図である。

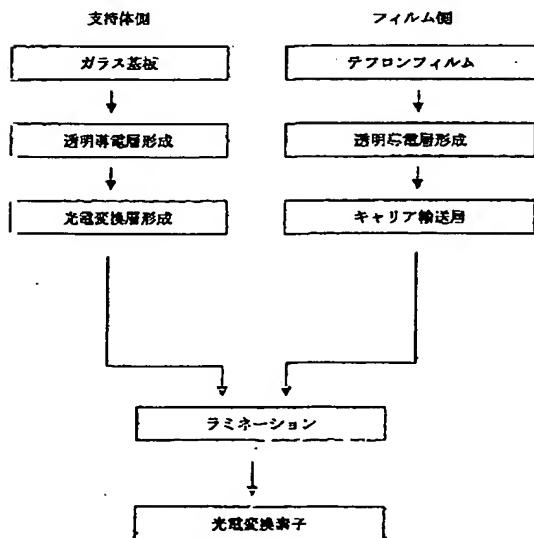
【図5】支持体側とフィルム側を貼り合せる装置を示す模式図である。

【図6】本発明の1つの単位素子からなる光電変換素子の断面図である。

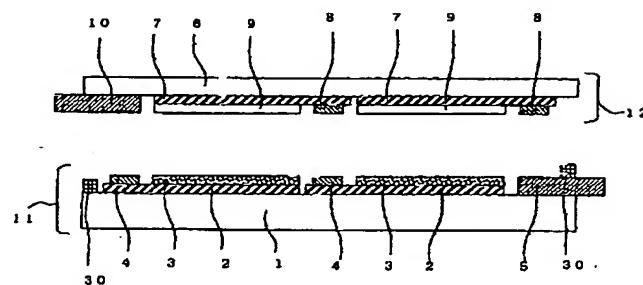
## 【符号の説明】

- 1 支持体 (ガラス基板、白板強化ガラス)
- 2 第1導電層
- 3 光電変換層
- 4、4-1、4-2、8、8-1、8-2 固化導電体
- 5 電極部
- 6 フィルム
- 7 第2導電層
- 9 キャリア輸送層
- 10 電極部
- 11、40 支持体側
- 12、50 フィルム側
- 20 ベース板
- 21 上部蓋
- 22、26 排気ポート
- 23 热板台
- 24 ダイアフラム
- 25、29 空間
- 27、28 周辺部
- 30 EVA樹脂
- 60 金属細線
- 61 アルミニウム層

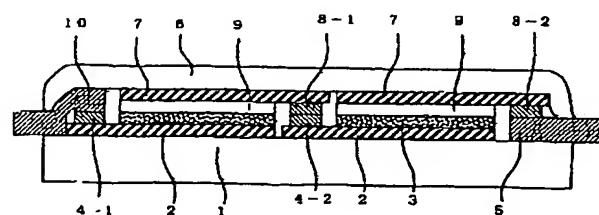
【図1】



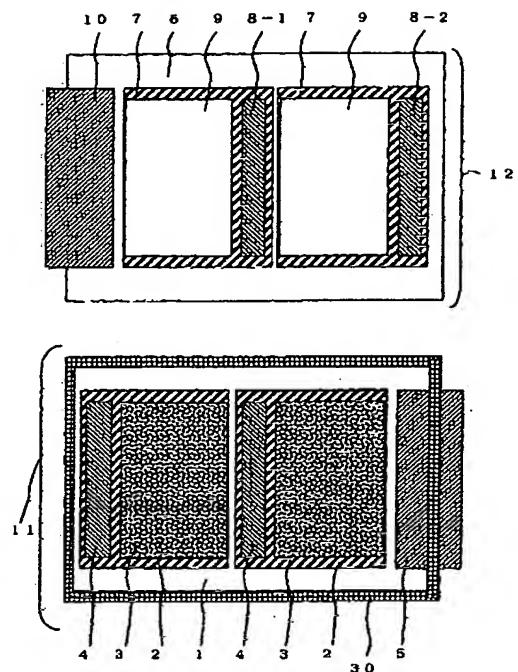
【図2】



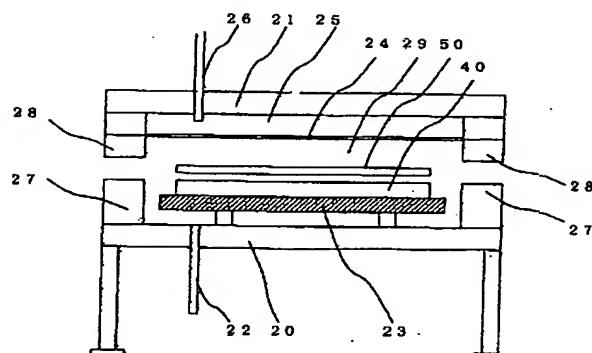
【図4】



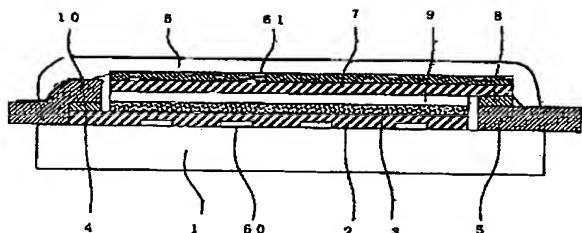
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F051 AA14 BA18 CB12 FA03 FA06  
GA03 JA05  
5H032 AA06 AS16 EE03 EE16 EE17